

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C07C 69/52, C10M 105/38, A61K 7/40</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/18598</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>20. Juni 1996 (20.06.96)</b>

(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/04767</b>	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>4. December 1995 (04.12.95)</b>	
(30) Prioritätsdaten: <b>P 44 44 137.1 12. December 1994 (12.12.94) DE</b>	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</b>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BONGARDT, Frank [DE/DE]; Leichlingerstrasse 12, D-40670 Düsseldorf (DE). BOSSMANN, Britta [DE/DE]; Neuenhausstrasse 111, D-40699 Erkrath (DE). WESTFECHTEL, Alfred [DE/DE]; Rotdomweg 7, D-40723 Hilden (DE). GIEDE, Wolfgang [DE/DE]; Gravenberger Weg 7, D-40764 Langenfeld (DE).</b>	

(54) Title: **SYNTHETIC ESTERS FROM ALCOHOLS AND FATTY ACID MIXTURES OF VEGETABLE OILS HIGH IN OLEIC ACID AND LOW IN STEARIC ACID**

(54) Bezeichnung: **SYNTHETISCHE ESTER AUS ALKOHOLEN UND FETTSÄUREGEMISCHEN AUS ÖLSÄUREREICHEN, STEARINSÄUREARMEN PFLANZENÖLEN**

**(57) Abstract**

The invention pertains to synthetic esters containing a) fatty acid mixtures with an oleic acid content of 85 wt % and a stearic acid content of 0.5 to 2.5 wt %, both relative to the mixture, b) alcohols and c) as desired, polyfunctional carboxylic acids. The invention also relates to hydraulic oils based on these esters, and to the use of the esters as lubricants, as hydraulic oils and in cosmetics.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft synthetische Ester, enthaltend a) Fettsäuregemische, mit einem Gehalt von wenigstens 85 Gew.-% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.-% an Stearinsäure - jeweils bezogen auf das Gemisch, b) Alkohole sowie c) gewünschtenfalls polyfunktionelle Carbonsäuren, Hydrauliköle auf Basis dieser Ester sowie die Verwendung der Ester für Schmiermittel, Hydrauliköle und in der Kosmetik.

**Synthetische Ester aus Alkoholen und Fettsäuregemischen aus  
Ölsaurereichen, stearinsäurearmen Pflanzenölen**

**Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft synthetische Ester aus Alkoholen und Fettsäuregemischen die mindestens 85 Gew.% Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% Stearinsäure enthalten sowie deren Verwendung als Schmiermittel, Hydrauliköl und für kosmetische Zwecke.

**Stand der Technik**

Mit dem Ziel einer vermehrten Nutzung nachwachsender Rohstoffe sind in neuerer Zeit verschiedene Ölpflanzen durch züchterische Maßnahmen bezüglich der Zusammensetzung ihrer Fettsäuregemische so verändert worden, daß sie für industrielle Zwecke besser geeignet sind. Beispiele dafür sind Raps, dessen Gehalt an Erucasäure abgesenkt worden ist, aber auch Raps mit einem erhöhten Erucasäuregehalt und Sonnenblumen, deren Öle einen durch Senkung des Linolsäureanteils angehobenen Ölsäuregehalt aufweisen.

Die gezielte Veränderung von Ölpflanzen zur Steigerung des Ölsäuregehalts unter Senkung des Linolsäuregehalts ist in

- 2 -

US-A-4 627 192 beschrieben. Die Zusammensetzung des "High Oleic Sunflower"-Öls wird z.B. in J. Amer. Oil Chem. Soc. 63, 1062 (1986) referiert. Der Gehalt an Ölsäure liegt bei etwa 80 bis 86 %, an Linolsäure bei 4 bis 8 %, an Stearinsäure bei 3 bis 5 %.

Die aus pflanzlichen oder tierischen Quellen gewonnenen Fette und Öle werden zu oleochemischen Rohstoffen verarbeitet. Wegen der C-Kettenverteilung der Fettsäuren, die in Fetten und Ölen auf natürlicher Basis immer vorliegt, erhält man dabei keine reinen Stoffe, sondern es fallen Gemische an, die Fettsäuren einer homologen Reihe enthalten.

Natürliche Triglyceride sind gegen Hydrolyse oder gegen oxidativen Abbau so wenig stabil, daß sie als Schmiermittel für viele Zwecke nicht verwendet werden können. Synthetische Ester der aus ihnen durch Spaltung gewonnenen Fettsäuregemische besitzen überlegene anwendungstechnische Eigenschaften.

Eine wichtige Anforderung an ein Schmiermittel auf Esterbasis ist ein möglichst niedriger Pourpoint nach DIN ISO 3016. Eine Möglichkeit, Schmiermittel mittlerer Viskosität und niedrigem Cloud-Point und Pour-Point zu erhalten, stellen Ester des Trimethylolpropan mit "Ölsäure" dar. Wegen der bereits erwähnten C-Kettenverteilung stellt die "Ölsäure" keinen Reinstoff, sondern eine Mischung verschiedener Fettsäuren dar.

Technische Ölsäure wird aus Talg gewonnen. Um einen genügend niedrigen Trübungspunkt, gemessen nach der Methode der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung D-III 3 [79] zu

- 3 -

erhalten, sind besondere Maßnahmen zur Reinigung des Fett-säuregemisches erforderlich, und zwar wird in einer sogenannten Umsetzungstrennung der größte Teil der gesättigten Fett-säuren abgetrennt. Dadurch wird der Trübungspunkt dieses Fettsäuregemisches auf Werte von 5 °C bis 10 °C abgesenkt. Das Gemisch mit einer Zusammensetzung von z.B. 67 % Ölsäure, 12 % Linolsäure und 2 % Stearinsäure kommt unter dem Namen Edenor<sup>R</sup> TiO5 in den Handel und liefert bei Veresterung mit Trimethylolpropan Ester mit einem Cloud-Point von -20 °C und einem Pourpoint von -40 °C.

Die auf die beschriebene Weise nach dem Stand der Technik hergestellten Ester sind jedoch wegen des Gehalts an oxidationsempfindlicher Linolsäure bezüglich ihrer Stabilität gegen Oxidation nicht völlig zufriedenstellend.

Auch Farbe und Geruch sind noch Verbesserungswürdig.

Weitere Probleme entstehen durch Qualitätsschwankungen, da als Rohstoffquelle tierische Fette der unterschiedlichsten Herkunft verwendet werden. Erfahrungsgemäß kann das zu nicht vorhersehbaren Schwierigkeiten bei der Einhaltung der Spezifikation des Cloud-Points und des Pourpoints führen.

Zur Vermeidung dieser Probleme scheint es naheliegend zu sein, einen Rohstoff mit einem höheren Gehalt an Ölsäure zu verwenden, z.B. das eingangs beschriebene ölsaurereiche Sonnenblumenöl.

Die Verwendung eines Fettsäuregemisches aus Sonnenblumenöl einer Züchtung (Ölsäuregehalt etwa 85 %, Linolsäuregehalt etwa 5 %, Stearinsäuregehalt etwa 4 %, Palmitinsäuregehalt

- 4 -

etwa 4 %) führt jedoch nicht zum Ziel: der Cloud-Point des Trimethylolpropanesters liegt bei - 10 °C, der Pour-Point bei - 20 °C.

Das Umnetzverfahren bleibt aber auf Fettsäuregemische beschränkt, die noch einen relativ hohen Linolsäuregehalt haben. Der Trübungspunkt eines hochölsäurehaltigen Fettsäuregemisches aus neuer Sonnenblume kann deshalb nicht durch Umnetztrennung auf 5 °C abgesenkt werden, denn die reine Ölsäure hat schon einen Schmelzpunkt von 14 °C.

Hydrauliköle enthalten im allgemeinen kein Wasser. Durch Defekte oder im Dauerbetrieb kann es trotzdem zum Eindringen von Wasser ins Hydrauliköl kommen. Dieses Wasser darf nicht im Hydrauliköl emulgiert werden, sondern sollte sich möglichst rasch als zweite Phase abscheiden. Dieses sogenannte Demulgiervermögen von Hydraulikölen wird über die DIN 51 599 gemessen. Das Demulgiervermögen von Estern auf Basis der technischen Ölsäure ist noch verbesserungswürdig.

Die Aufgabe der Erfindung hat demnach darin bestanden, alternative Rohstoffe zur Herstellung von Estern auf Basis von technischer Ölsäure zu finden, mit denen ohne Abtrennung gesättigter Fettsäuren Ester von Alkoholen mit sicher reproduzierbarem, niedrigem Cloud-Point und Pour-Point, heller Farbe, guter Oxidationsbeständigkeit und gutem Demulgiervermögen erhältlich sind.

- 5 -

Es wurde überraschend gefunden, daß Fettsäuregemische aus dem Öl der ölsäurereichen, stearinsäurearmen Sonnenblume sich für diesen Zweck besonders gut eignen und eine Reihe unerwarteter Vorteile, z.B. beim Demulgiervermögen, aufweisen.

#### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind synthetische Ester, enthaltend

- a) Fettsäuregemische,
- b) Alkohole, sowie
- c) gewünschtenfalls polyfunktionelle Carbonsäuren,  
bei denen die Fettsäuregemische  
wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und  
0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure - jeweils bezogen auf das  
Gemisch - enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Ester für Schmierstoffe, Hydrauliköle und kosmetische Zwecke.

Durch pflanzenzüchterische Methoden ist es möglich, Ölpflanzen mit besonders niedrigem Gehalt an Stearinsäure zu erhalten, z.B. die in der EP-A1-0 496 504 beschriebene Sonnenblume mit einem auf maximal 6 Gew.% abgesenktem Gehalt an gesättigten Fettsäuren. Sonnenblumen nach diesem Patent ergeben in ihrer vorzugten Form in festes Öl mit einem Gehalt von 1 Gew.% oder wenigstens an Stearinsäure und nicht mehr als 4 Gew.% an Palmitinsäure.

- 6 -

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Fettsäuregemische zur Herstellung von Estern verwendet, die aus diesem "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl gewonnen wurden.

Zur Isolierung der Fettsäuregemische wird das Öl auf übliche Art unter Druck mit Wasser gespalten, das Glycerin abgetrennt und das Gemisch der freien Säuren isoliert.

Die Fettsäurezusammensetzung ist in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1: Zusammensetzung des "high oleic, low stearic"  
Sonnenblumenöls**

Fettsäurekomponente	Anteil Gew. %
Palmitinsäure	2 bis 5
Stearinsäure	0,5 bis 2,5
Ölsäure	85 bis 95
Linolsäure	2 bis 8

Das durch Spaltung des Öls gewonnene Fettsäuregemisch hat eine Zusammensetzung von maximal 6 G.w.% an gesättigten Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure), bevorzugt von 3,6 bis 5,0 G.w.% an gesättigten Fettsäuren.

- 7 -

Von diesen gesättigten Fettsäuren sind maximal bis zu 2,5 Gew.%, bevorzugt bis zu maximal 1,5 Gew.% Stearinsäure.

Falls gewünscht kann die Palmitinsäure durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden, um den Reinheitsgrad der Ölsäure weiter zu erhöhen.

Die erfindungsgemäßen synthetischen Ester können neben den erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen noch andere monofunktionelle Säuren enthalten. Der Gehalt an erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen liegt bei mindestens 50 Gew.%, bevorzugt bei mindestens 90 Gew.%.

Bei den anderen monofunktionellen Säuren sind zunächst Fettsäuregemische aus anderen natürlichen Rohstoffen mit 6 bis 22 C-Atomen zu nennen. Es ist aber auch möglich, verzweigte Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, z.B. 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isostearinsäure zu verwenden. Auch aromatische Carbonsäuren wie die Benzoesäure können eingesetzt werden.

Als Alkohole kommen monofunktionelle und polyfunktionelle Alkohole in Frage.

Geeignete monofunktionelle Alkohole sind aliphatische oder cycloaliphatische, gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 2 bis 22 C-Atomen.

Bevorzugte Alkohol sind n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Kokosfettalkohol,

- 8 -

Stearylalkohol, 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Tridecylalkohol und Oleylalkohol.

Die vorstehend beschriebenen Alkohole können einzeln oder in der Form von Gemischen eingesetzt werden.

Es ist selbstverständlich auch möglich, anstelle der Alkohol deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, vorzugsweise deren Ethoxylate oder Propoxylate einzusetzen.

Jede Hydroxylgruppe kann mit 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol Alkylenoxid umgesetzt worden sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellen die Alkohole polyfunktionelle Alkohole, sogenannte Polyole dar. Darunter sind Alkohole zu verstehen, die mehr als eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polyole 2-6 Hydroxylgruppen. Bevorzugt enthalten die Polyole 2 bis 12 C-Atome.

Geeignete Polyole sind z.B. Diole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Octadecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Bishydroxymethylcyclohexan.

Geeignete höherfunktionell Polyole sind z.B. Glycerin, Polyglycerin, Sorbit oder Mannit.

- 9 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyole mit einer sogenannten Neo-Struktur eingesetzt, d.h. Polyole, die sich vom Neopentan ableiten. Solche Polyole zeichnen sich dadurch aus, daß sie an den Kohlenstoff-Atomen, die dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoff-Atom benachbart sind, keinen Wasserstoff aufweisen.

Bevorzugte Beispiele solcher Polyole sind Neopentylglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ditrimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit.

Es ist selbstverständlich auch möglich, anstelle der Polyole deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, vorzugsweise deren Ethoxylate oder Propoxylate einzusetzen.

Jede freie Hydroxylgruppe im Polyol kann mit 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 10 mol Alkylenoxid umgesetzt worden sein.

Die vorstehend beschriebenen Polyole können einzeln oder in der Form von Gemischen eingesetzt werden.

Selbstverständlich können auch Mischungen von monofunktionalen Alkoholen und Polyolen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polyole vollständig oder nahezu vollständig mit den erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen verestert.

Aber auch Partialester der vorstehend genannten Polyole, bei denen im Mittel 16 bis 80 mol% der Hydroxylgruppen verestert

- 10 -

sind, gehören zum Umfang der Erfindung. Beispiele bevorzugter Partialester sind Glycerin, verestert mit einem oder zwei Mol eines erfindungsgemäßen Fettsäuregemisch s, Trimethylolpropan, verestert mit einem oder zwei Mol eines erfindungsgemäßen Fettsäuregemisches oder Pentaerythrit, verestert mit einem oder zwei Mol eines erfindungsgemäßen Fettsäuregemisches.

Die erfindungsgemäßen Partialester zeichnen sich dadurch aus, daß die Ablagerungen, die sich in Partialestern auf Basis von technischer Ölsäure mit der Zeit bilden, nicht mehr auftreten oder zumindest stark verringert sind.

Neben den einfachen Estern der monofunktionellen Fettsäuren mit den Polyolen können durch anteiligen Einsatz von polyfunktionellen Carbonsäuren bei der Veresterung auch die an sich bekannten komplexen Ester hergestellt werden.

Die polyfunktionellen Carbonsäuren stellen bevorzugt Di- und/oder Tricarbonsäuren mit 2 bis 54 C-Atomen dar.

Bevorzugt sind z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Isomere der Phthalsäure oder Dimerfettsäure. Eine besonders geeignete trifunktionelle Carbonsäure ist die Trimerfettsäure, die beispielsweise durch Aufarbeitung des Destillationsrückstands der durch Dimerisierung von Tallölfettsäure erhaltenen Dimerfettsäure erhältlich ist.

Selbstverständlich können auch Gemische der einzelnen Di- und/oder Tricarbonsäuren verwendet werden.

- 11 -

Bei der Herstellung der synthetischen Ester liegt das Äquivalent-Verhältnis OH:COOH im allgemeinen im Bereich von 1,2:1 bis 0,9:1, bevorzugt im Bereich von 1,05:1 bis 0,95:1, wenn vollständige Veresterung angestrebt wird.

Bei der anteiligen Verwendung von polyfunktionellen Carbonsäuren liegt das Äquivalentverhältnis von COOH aus polyfunktionellen Carbonsäuren zu COOH aus monofunktionellen Carbonsäuren im Bereich von 0,05 bis 0,5, bevorzugt von 0,01 bis 0,2, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,15.

Die Herstellung kann nach den üblichen Methoden zur Herstellung von Estern erfolgen. Beispielsweise können die Polyole und die Fettsäuren in einem Reaktionsgefäß unter Röhren auf Temperaturen von 100 bis 250 °C erwärmt werden, bis die Veresterungsreaktion unter Abspaltung von Wasser einsetzt.

Die Abtrennung des Wassers kann durch azeotrope Entfernung mit einem Schleppmittel erleichtert oder durch ein durchgeleitetes Inertgas beschleunigt werden.

Zur Beschleunigung der Veresterungsreaktion können übliche Katalysatoren, z.B. p-Toluolsulfonsäure oder Zinnverbindungen wie Zinnoxalat oder Zinnoctoat, aber auch reines Zinn in Form von Zinnschliff zugegeben werden.

Die Veresterungsreaktion wird im allgemeinen so lange geführt, bis kein weiteres Wasser mehr abgetrennt wird.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Ester auch durch eine Umesterungsaktion hergestellt werden, z.B. aus den Methylaten der Fettsäuren und dem Polyol n unter Abtrennung von Methanol. Zur Beschleunigung dieser Umesterung

- 12 -

können übliche Katalysatoren wie Natriummethylat, Zn-Seifen oder Titanverbindungen wie Titantetraisopropylat zugegeben werden.

Die Herstellung der komplexen Ester kann so erfolgen, daß Polyol, Fettsäure und polyfunktionelle Carbonsäure in einer Einstufenreaktion umgesetzt werden. Es ist aber auch möglich, die Reaktion in mehreren Stufen zu führen, z.B. indem man zunächst einen Teil oder die gesamte Menge an Monocarbonsäure mit dem Polyol umsetzt und nach Beendigung dieser Reaktion die verbliebenen Hydroxylgruppen mit der polyfunktionellen Carbonsäure bzw. ihrem Gemisch mit verbliebener Monocarbonsäure umsetzt.

Auch die Herstellung der komplexen Ester kann über eine Umesterung erfolgen.

Im Anschluß an die Herstellung kann - falls erforderlich - eine Reinigung der erfindungsgemäßen Ester erfolgen, z.B. durch Abdestillieren von Verunreinigungen, bevorzugt unter verminderter Druck, durch Waschen mit verdünnten Laugen oder durch adsorptive Behandlungen z.B. mit Bleicherde oder mit Calciumhydroxid.

Hydrauliköle sind Flüssigkeiten für die hydrostatische Kraftübertragung. Es wurde gefunden, daß Hydrauliköle, die die erfindungsgemäßen Ester enthalten, insbesondere Ester auf Basis von polyfunktionellen Alkoholen und besonders bevorzugt Ester des Trimethylolpropans, besonders gute Eigenschaften besitzen.

- 13 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind demnach Hydrauliköle, enthaltend synthetische Ester aus Fettsäuregemischen mit wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure - jeweils bezogen auf das Gemisch - und Alkoholen, sowie gewünschtenfalls polyfunktionellen Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Hydrauliköle enthalten mindestens 75 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.% der erfindungsgemäß n Ester. Weiterhin können sie noch weitere, für diese Verwendung an sich bekannte Zusätze enthalten, z.B. Antischaummittel, Anti-Stick-Slip-zusätze, Korrosionsinhibitoren, Oxi-dationsinhibitoren, Pour-Point-Verbesserer, Verschleiß-schutz-Additive, Detergentien und/oder Emulgatoren.

Die Hydrauliköle können auch noch - wenngleich nicht bevorzugt - Mineralöl in geringen Mengen enthalten.

Die Hydrauliköle finden wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit vor allem dort Verwendung, wo beim Einsatz gelegentlich Hydrauliköl in die Umwelt freigesetzt wird, also z.B. bei landwirtschaftlichen Maschinen.

Die erfindungsgemäßen synthetischen Ester, bevorzugt die von Polycolen, können als Schmiermittel oder Bestandteil von Schmiermitteln verwendet werden.

Die als Schmiermittel verwendeten erfindungsgemäßen Ester weisen im allgemeinen folgende Kennzahlen auf:  
eine Hydroxylzahl von maximal 25, bevorzugt von maximal 5,  
eine Säurezahl von maximal 2, b vorzugt von maximal 0,5,  
einen Pourpoint von mindest ns - 40 °C,

- 14 -

eine Farbzahl nach Lovibond 1 Zoll, bestimmt nach der Methode der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung (DGF) C-V 4b [84] von maximal 7 gelb, bevorzugt maximal 5 gelb und maximal 1,5 rot, bevorzugt maximal 0,5 rot.

Entsprechend den Anforderungen an das Schmiermittel kann die Viskosität unterschiedliche Werte annehmen, für Ester des Trimethylolpropans liegt sie im Bereich von 40 bis 50 mm<sup>2</sup>/s bei 40 °C, bestimmt nach DIN 51 562.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit liegt auf dem Gebiet der Hydrauliköle.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Ester wegen ihren guten Eigenschaften bezüglich Farbe, Geruch und niedrigem Cloud-Point Verwendung für kosmetische Zwecke finden, und zwar vor allem als Ölkörper.

- 15 -

Beispiele

Alle prozentualen Angaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent.

Tabelle 2: Vergleich der Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblume (S<sub>b</sub>H<sub>O</sub>,LS) und Edenor<sup>R</sup>TiO<sub>5</sub>:

	Fettsäuregemische*	
	S <sub>b</sub> H <sub>O</sub> ,LS erf.-gem.	TiO <sub>5</sub> Vergleich
Palmitinsäure	3,5 %	5 %
Stearinsäure	1,0 %	1 %
Ölsäure	91,0 %	71 %
Linolsäure	4,2 %	11 %
Trübungspunkt (DGF D-III 3 [79])	+ 9 °C	+ 5 °C

\* Die Werte addieren sich nicht zu 100 %, weil nur die wichtigsten Fettsäuren genannt sind.

- 16 -

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Trübungspunkt des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl deutlich höher liegt als bei der technischen Ölsäure (Edenor<sup>R</sup> TiO<sub>5</sub>).

**Ester mit Trimethylolpropan  
(Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1)**

Aus beiden Fettsäuregemischen wurden Ester des Trimethylolpropans hergestellt.

**Ansatz:**

2,67 mol Trimethylolpropan

8,0 mol Fettsäuregemisch

0,3 Gew.% Zinn-II-oxalat, bezogen auf Fettsäuregemisch,

wurden in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Stickstoffeinleitung und Wasserabscheider bei Temperaturen von etwa 200 °C bis 220 °C solange verestert, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde.

Danach wurde 1 Gew.% Bleicherde (Tonsil) - bezogen auf Reaktionsansatz - zugegeben, 10 Minuten gerührt und abfiltriert.

- 17 -

**Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften von TMP-Estern  
auf Basis technischer Ölsäure und des Fettsäure-  
gemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblume**

Eigenschaft	Sb <sub>HO, LS</sub> erf.-gem.	TiO <sub>5</sub> Vergleich
Viskosität nach DIN 51562, 40 °C	50 mm <sup>2</sup> /s	46 mm <sup>2</sup> /s
Viskosität nach DIN 51562, 100 °C	10 mm <sup>2</sup> /s	9,5 mm <sup>2</sup> /s
Viskositätsindex DIN ISO 2909	190	180
Cloudpoint DIN ISO 3015	- 35° C	- 20° C
Pour-Point DIN ISO 3016	- 50° C	- 40° C
Säurezahl DIN 53402	0,4	0,5
Hydroxylzahl DIN 53240	7	7
Farbzahl Lovibond 1 Zoll DGF C-V 4b [84]	gelb 3,2 rot 0,4	gelb 6,8 rot 1,5
Geruch	neutral	fettig, leicht ranzig
Oxidationsstabilität Ranzimat	13 h	4,5 h
Demulgierz. mög. n DIN 51381	20 min	> 60 min

- 18 -

Die Oxidationstabilität wurde im Ranzimat-Gerät der Firma Metrohm gemessen. Angegeben wurde die Induktionsperiode, das ist die Zeit bis zum Ansteigen der Leitfähigkeit.

Der Vergleich der anwendungstechnischen Daten zeigt klare Vorteile hinsichtlich Cloud-point, Pour-Point, Oxidationstabilität und Demulgiervermögen für die erfindungsgemäßen Ester.

#### Ester mit Decylalkohol

(Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2)

561 g (2 mol) Fettsäuregemisch wurden mit 364,6 g (2,3 mol) eines C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub>-Fettalkoholgemisches (Hydroxylzahl = 354) unter Zugabe von 0,032 g Zinn-II-oxid in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung bei Temperaturen von 200 bis 220 °C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von 0,17 abgefallen war.

Zur Reinigung wurde das Produkt anschließend destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 226 bis 230 °C bei 0,1 bis 0,09 mbar.

Bei Verwendung des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic"-Sonnenblumenöl erhält man einen Ester mit den Kennzahlen:

Säurezahl: 0,3; Verseifungszahl: 131; Hydroxylzahl: 3,5;  
Jodzahl: 59

Der Cloud-point liegt bei 0 bis -1 °C.

- 19 -

Der analog hergestellte Ester aus Edenor<sup>R</sup> TiO5 hat einen Cloud-Point von + 5 °C.

**Ester mit 2-Ethylhexanol**

(Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3)

283,3 g (1 mol) Fettsäuregemisch wurden mit 143,2 g (1,1 mol) 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,013 g Zinn-II-oxid in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung bei Temperaturen von 200 bis 220 °C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von 0,8 abgefallen war.

Zur Reinigung wurde das Produkt anschließend destilliert.

Der Siedepunkt liegt bei 167 bis 186 °C bei 0,1 bis 0,09 mbar.

Bei Verwendung des Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic"-Sonnenblumenöl erhält man einen Ester mit den Kennzahlen:

Säurezahl: 0,2; Verseifungszahl: 142; Hydroxylzahl: 3,7;

Jodzahl: 65

Der Cloud-point liegt bei - 27 °C.

Der analog hergestellte Ester aus Edenor<sup>R</sup> TiO5 hat einen Cloud-Point von - 16 °C.

- 20 -

### Ester mit Neopentylglykol

#### (Beispiel 4)

425 g (1,5 mol) eines Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl wurden mit 87,2 g (0,837 mol) Neopentylglykol unter Zugabe von 0,05 g Zinn-II-oxid in einer Rührapparatur mit Stickstoffeinleitung und Wasserabscheider bei Temperaturen von 200 bis 240 °C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von < 3 abgefallen war. Danach wurde noch für 3 Stunden bei einem Vakuum von 20 Torr und einer Temperatur von 240 °C reagieren gelassen.

Zur Reinigung wurde das Produkt mit 5,3 g Bleicherde (Tonsil Standard) versetzt und 1 Stunde bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde abfiltriert.

### Komplexester

#### (Beispiel 4)

566,6 g (2 mol) eines Fettsäuregemisches aus "high oleic, low stearic" Sonnenblumenöl wurden mit 108,5 g (0,81 mol) Trimethylolpropan, 98%ig, und 92,9 g (0,159 mol) einer Dimerfettsäure (MG: 584,4) unter Zugabe von 0,22 g Zinn-II-oxalat in einer Rührapparatur mit Stickstoffeinleitung und Wasserabscheider bei Temperaturen von 200 bis 240 °C verestert bis die Säurezahl auf einen Wert von 2 abgefallen war. Danach wurde noch für 3 Stunden bei einem Vakuum von 20 bis 2 Torr und einer Temperatur von 240 °C weiter verestert, bis die Säurezahl auf 0,5 gefallen war.

- 21 -

---

Zur Reinigung wurde das Produkt mit 3,2 g Bleicherde (Tonsil Standard) versetzt und 1 Stunde bei 90 °C gerührt.  
Anschließend wurde abfiltriert.

Patentansprüche

1. **Synthetische Ester, enthaltend**
  - a) **Fettsäuregemische,**
  - b) **Alkohole, sowie**
  - c) **gewünschtenfalls polyfunktionelle Carbonsäuren,** dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuregemische **wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure - jeweils bezogen auf das Gemisch - enthalten.**
2. **Synthetische Ester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stearinsäuregehalt in den Fettsäuregemischen zwischen 0,5 und 1,5 Gew.% - bezogen auf das Gemisch - liegt.**
3. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß "High Oleic, Low Stearic Sunflower" als Ölsaft zur Gewinnung der Fettsäuregemische verwendet wird.**
4. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 50 Gew.%, bevorzugt mindestens 90 Gew.%, an erfindungsgemäßen Fettsäuregemischen enthalten.**
5. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole Polyole darstellen.**

6. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten.**
7. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole am Kohlenstoff-Atom, das dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoff-Atom benachbart ist, keinen Wasserstoff aufweisen.**
8. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole Neopentylglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ditrimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Tripentaerythrit oder deren Gemische darstellen.**
9. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Polyole Partialester darstellen, bei denen im Mittel 16 bis 80 mol% der Hydroxylgruppen des Polyols verestert sind.**
10. **Synthetische Ester nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionellen Carbonsäuren Di- und/oder Tricarbonsäuren mit 2 bis 54 C-Atomen darstellen.**
11. **Synthetische Ester nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Di- und/oder Tricarbonsäuren Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Isomere der Phthalsäure, Dimerf ttsäure oder Trimerf ttsäure oder deren Gemische darstellen.**

- 24 -

12. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis OH:COOH im Bereich von 1,2:1 bis 0,9:1, bevorzugt im Bereich von 1,05:1 bis 0,95:1 liegt.
13. Synthetische Ester nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von COOH aus polyfunktionellen Carbonsäuren zu COOH aus monofunktionellen Carbonsäuren im Bereich von 0,005 bis 0,5, bevorzugt von 0,01 bis 0,2, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,15, liegt.
14. Hydrauliköle, enthaltend synthetische Ester aus
  - a) Fettsäuregemischen,
  - b) Alkoholen, sowie
  - c) gewünschtenfalls polyfunktionellen Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuregemische wenigstens 85 Gew.% an Ölsäure und 0,5 bis 2,5 Gew.% an Stearinsäure - jeweils bezogen auf das Gemisch - enthalten.
15. Verwendung der synthetischen Ester nach den Ansprüchen 1 bis 8 und 10 bis 13 als Schmiermittel.
16. Verwendung der synthetischen Ester nach den Ansprüchen 1 bis 8 und 10 bis 13 als Hydrauliköle.
17. Verwendung der synthetischen Ester nach den Ansprüchen 1 bis 13 für kosmetisch Zwecke, bevorzugt als Ölkörper.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/04767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C07C69/52 C10M105/38 A61K7/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,22 31 162 (HENKEL & CIE GMBH) 17 January 1974 see page 3, paragraph 4 - page 5, paragraph 2 see page 8 - page 12; examples 2-9 see page 14; claims 1-5 ---	1
A	EP,A,0 414 384 (NABISCO BRANDS INC.) 27 February 1991 see page 6; example 4 see page 6 - page 8; claims -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 February 1996

23.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel: (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No  
PCT/EP 95/04767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-2231162	17-01-74	NONE		
EP-A-414384	27-02-91	AU-B- CA-A- CN-A- JP-A-	5478790 2015640 1049331 3077846	14-02-91 08-02-91 20-02-91 03-04-91

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 95/04767

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C07C69/52 C10M105/38 A61K7/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,22 31 162 (HENKEL & CIE GMBH) 17.Januar 1974 siehe Seite 3, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 2 siehe Seite 8 - Seite 12; Beispiele 2-9 siehe Seite 14; Ansprüche 1-5 ----	1
A	EP,A,0 414 384 (NABISCO BRANDS INC.) 27.Februar 1991 siehe Seite 6; Beispiel 4 siehe Seite 6 - Seite 8; Ansprüche -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Februar 1996	23.02.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kinzinger, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/04767

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2231162	17-01-74	KEINE	
EP-A-414384	27-02-91	AU-B- 5478790 14-02-91	
		CA-A- 2015640 08-02-91	
		CN-A- 1049331 20-02-91	
		JP-A- 3077846 03-04-91	